

JP 5-271367

© 1993 Derwent Publications Ltd

JP 5-271367

<p>93-365295/46 A18 G02 (A28 A82 A87) DNIN 92.03.30 DAINIPON INK & CHEM KK *JP 05271367-A 92.03.30 92JP-073956 (93.10.19) C08F 299/06, 2/48, C08L 75/14, C09D 175/04, 11/10, C08F 299/00 UV-curable resin compns. with improved greasing resistance - comprises mixt. of polymer having urethane bonds in its molecule and a polyfunctional (meth)acrylate cpd. C93-161987</p>	<p>A(8-C7, 10-E1, 11-C2B, 12-B1L, 12-W7D) G(2-A2G, 2-A4A) unsatd. carboxylic acid and 0-30 wt.% of a monoethylenic unsatd. carboxylic acid hydroxyalkyl ester in the presence of drying fatty acid epoxy ester.</p>
<p>An UV-curable resin compsn. comprises: (A) a polymer contg. urethane bonds in the mol. obtd. by reacting a <u>drying oil-modified epoxy ester</u> also modified with a vinyl polymer and an isocyanate cpd. and (B) a polyfunctional (meth)acrylate cpd. USE/ADVANTAGE The UV-curable resin compsns. have much improved greasing resistance and are useful for paints and inks, esp. lithographic inks without using wetting water. PREFERRED MATERIAL The vinyl polymer-modified drying oil-modified epoxy ester is <u>pref. obtd. by modifying with 50-99.5 wt.% of at least one of monoethylenic unsatd. carboxylic acid alkyl esters and alkenylbenzenes, 0.5-20 wt.% of a monoethylenic</u></p>	<p>PREFERRED COMPOSITION The UV-curable resin compsns. opt. contain a photoinitiator or a photosensitiser. EXAMPLE 50 pts.wt. 'Photomer 4072' (RTM a trifunctional acrylate), was added to 100 pts.wt. of a vinyl polymer-modified drying oil-modified epoxy ester resin with a nonvolatile component of 97% at 110°C and the mixt. was stirred. 0.8 pt.wt. tolylene diisocyanate was dropped in the mixt. at 90°C gradually to give a resin compsn. An ink using the resin compsn. had excellent greasing resistance. (5ppW169HWDwgNo0/0).</p>

J05271367-A

===== WPI =====

TI - UV-curable resin compsns. with improved greasing resistance - comprises mixt. of polymer having urethane bonds in its molecule and a polyfunctional (meth)acrylate cpd.

AB - J05271367 An UV-curable resin compsn. comprises (A) a polymer having urethane bonds in the molecule obtd. by reacting a drying oil-modified epoxy ester (also modified with a vinyl polymer) and an isocyanate cpd. and (B) a polyfunctional (meth)acrylate cpd.. The vinyl polymer-modified drying oil-modified epoxy ester is pref. obtd. by modifying with 50-99.5 wt.% of at least one of monoethylenic unsatd. carboxylic acid alkyl esters and alkenylbenzenes, 0.5-20 wt.% of a monoethylenic unsatd. carboxylic acid hydroxyalkyl ester in the presence of drying fatty acid epoxy ester. The UV-curable resin compsns. opt. contains a photoinitiator or a photosensitizer.

- USE/ADVANTAGE - The UV-curable resin compsn. have much improved greasing resistance and are useful for paints and inks, esp. lithographic inks without using wetting water.

- In an example, 50 pts.wt. 'Photomer 4072' (RTM), a trifunctional acrylate, was added to 100 pts.wt. of a vinyl polymer-modified drying oil-modified epoxy ester resin with a nonvolatile component of 97% at 110 deg. C and the mixt. was stirred. 0.8 pts.wt. tolylene diisocyanate was gradually dropped in the mixt. at 90 deg.C to give a resin compsn.. An ink using the resin compsn. had good greasing resistance. (Dwg.0/0)

PN - JP5271367 A 19931019 DW199346 C08F299/06 005pp

PR - JP19920073956 19920330

PA - (DNIN) DAINIPPON INK & CHEM KK

MC - A08-C07 A10-E01 A11-C02B A12-B01L A12-W07D G02-A02G G02-A04A

DC - A18 A28 A82 A87 G02

IC - C08F2/48 ;C08F299/06 ;C08L75/14 ;C09D11/10 ;C09D175/04

AN - 1993-365295 [46]

===== PAJ =====

TI - ULTRAVIOLET CURING TYPE RESIN COMPOSITION

AB - PURPOSE:To obtain the subject composition, comprising an urethane bond-containing polymer composed of a vinyl polymer-modified drying oil-modified epoxy ester and an isocyanate compound and a polyfunctional methacrylate compound, etc., good in ground fouling resistance and useful as coatings, etc.

- CONSTITUTION:The objective ultraviolet curing type resin composition is obtained by blending (A) a polymer, prepared by reacting a drying oil-modified epoxy ester modified with a vinyl polymer obtained by polymerizing 5-99.5wt.% at least one monomer such as an alkyl monoethylenically unsaturated carboxylate and an alkenylbenzene, etc., with 0.5-20wt.% monoethylenically unsaturated carboxylic acid and 0-30wt.% hydroxyalkyl monoethylenically unsaturated carboxylate with an isocyanate compound in the presence of an epoxy ester of a drying fatty acid and having urethane bond in the molecule with (B) a polyfunctional (meth)acrylate compound. This resin composition is remarkably improved in ink performance such as ground fouling resistance and usable as coatings.

PN - JP5271367 A 19931019

PD - 1993-10-19

ABD - 19940125

ABV - 018046

AP - JP19920073956 19920330

GR - C1157

PA - DAINIPPON INK & CHEM INC

IN - FUKUSHIMA NAOMI; others: 03

I - C08F299/06 ;C08F2/48 ;C08F299/00 ;C08L75/14 ;C09D11/10 ;C09D175/04

RECEIVED

AUG 15 2001

OFFICE OF PATENTS

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-271367

(43) 公開日 平成5年(1993)10月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/06	MRW	7442-4 J		
2/48	MDK	7442-4 J		
299/00	MRN	7442-4 J		
C 0 8 L 75/14	NGA	8620-4 J		
C 0 9 D 11/10	PTU	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-73956

(22) 出願日 平成4年(1992)3月30日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 福島 奈緒美

千葉県市原市辰巳台東4-4-648

(72) 発明者 一ノ瀬 栄寿

千葉県市原市辰巳台西3-12-137

(72) 発明者 阿部 庸一

千葉県市原市君塚5丁目23-8-201号

(72) 発明者 石川 英宜

千葉県市原市若宮6-5-4

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 ビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステルとイソシアネート化合物とを反応させて得られる分子中にウレタン結合を有するポリマー (A) と多官能 (メタ) アクリレート化合物 (B) から成る紫外線硬化型樹脂組成物。

【効果】 本発明は、耐地汚れ性等のインキ性能が大幅に改良され、また塗料用としても使用可能な紫外線硬化型樹脂組成物を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステルとイソシアネート化合物とを反応させて得られる分子中にウレタン結合を有するポリマー（A）と多官能（メタ）アクリレート化合物（B）から成る紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項2】 ビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステルが、乾性脂肪酸のエポキシエステルの存在下で、モノエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル及びアルケニルベンゼンから選ばれる少なくとも1種のモノマー50～99.5重量%、モノエチレン性不飽和カルボン酸0.5～20重量%、モノエチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル0～30重量%を重合させて成るビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステルである請求項第1項記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項3】 請求項第1項記載の紫外線硬化型樹脂組成物に光開始剤または光増感剤を含有させることを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、紫外線照射により反応硬化する塗料用、インキ用、特に湿し水を使用しない平版印刷インキ用に利用できる樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 印刷方式の主流を占めている平版印刷は、湿し水を用いることによる多くの問題を抱えている。このため、近年湿し水を全く使わず、シリコンゴムを非画線部として利用する水無し平版印刷が注目を集めている。水無し平版印刷用インキとしては、従来から油性インキが数多く使われているが、この油性インキの使用は棒積みのためのパウダーが必要であり、また速硬化性では無いために、後加工等はすぐにはできない等の欠点がある。紫外線照射により瞬時に反応硬化する平版印刷用紫外線硬化型インキが上記平版印刷用油性インキの持つ欠点を解消するものとして、特にプラスチックシート、表面処理紙等の非吸収体素材を被印刷体とする分野で需要が拡大しつつある。

【0003】 しかし、このような紫外線硬化型インキを用いても汚れない印刷物を安定して得ることは難しく、従来の紫外線硬化型インキにシリコン、シリコンアクリレートまたはシリコン変性樹脂を添加する方法（特開昭57-49073、57-60394、64-31879、64-38486）、高沸点溶剤あるいは石油系溶剤を添加する方法（特開昭63-280782、特開平1-115974）、特定の架橋構造を有する樹脂成分を用いる方法（特開昭61-239982、64-40581）等が提案されている。ところが、これらのインキにおいては、印刷インキに必要とされるレオロジー特性、紫外線硬化性、硬化皮膜に要求される接着、強

度、臭気等の諸物性のいずれかが阻害されるという問題があり、より品質の優れたインキの開発が要望されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はかかる従来インキの問題点、特に耐地汚れ性に優れたインキ用、並びに塗料用にも使用できる紫外線硬化型樹脂組成物を提供するためになされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは、前述したような状況に鑑み、尚且つ、上述したような発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねた結果、耐地汚れ性等のインキ性能が大幅に改良され、また塗料用としても使用可能な新規にて有用な紫外線硬化型樹脂組成物を提供しうることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【構成】 即ち、本発明はビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステルとイソシアネート化合物とを反応させて得られる分子中にウレタン結合を有するポリマー（A）と多官能（メタ）アクリレート（B）から成る紫外線硬化型樹脂組成物であり、乾性脂肪酸のエポキシエステルの存在下で、モノエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル及びアルケニルベンゼンから選ばれる少なくとも1種のモノマー50～99.5重量%（以後重量%で示す）、モノエチレン性不飽和カルボン酸0.5～20%、モノエチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル0～30%を重合させて得られるビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステルにイソシアネート化合物を反応させて得られた化合物（A）と多官能（メタ）アクリレート化合物（B）を組み合わせるものである。

【0007】 上記（A）／（B）の重量割合は85／15～45／55、好ましくは70／30～60／40であるものが、硬化性及び粘度を保つために好ましい紫外線硬化型樹脂組成物である。ここでイソシアネート化合物との反応は、乾性油変性エポキシエステルの重合反応後に行っても、上記エポキシエステルに多官能（メタ）アクリレート化合物（B）を混合した後に行っても良い。かかる組成物を構成する両成分は相溶性に優れており、組成物それ自体の保存安定性も優れている。主な用途としては、塗料、インキが挙げられ、特に近年広く用いられている水無し平版インキ用樹脂として用いた場合、耐地汚れ性に優れるなどの特徴がある。

【0008】 原料である乾性油脂脂肪酸変性エポキシエステルには、乾性油脂脂肪酸構造が含まれているが、その目的は、後工程での重合反応にこれら原料を関与させるためである。そして後工程での重合反応に原料樹脂をより積極的に関与させる目的で、乾性油脂脂肪酸構造に起因しない他の不飽和結合を樹脂中に導入することができる。

かかる不飽和結合の導入原料として最も好ましいのは、
(無水)マレイン酸、フマル酸であるが、その他にイタ
コン酸、テトラヒドロ(無水)フタル酸等も使用でき
る。これら導入原料の原料樹脂に占める好ましい割合は
グラフト効率及びゲル化防止の点から1~8%の範囲で
ある。

【0009】原料である乾性油脂脂肪酸変性エポキシエ
ステルは、ポリエポキシドを乾性油脂脂肪酸例えば亜麻仁油
脂肪酸、サフラワー油脂脂肪酸、脱水ヒマシ油脂脂肪酸、ト
ール油脂脂肪酸等により周知の方法でエステル化したもの
であって、脂肪酸含有量は10~80%、好ましくは3
0~70%である。エポキシエステルの製造に使用する
ポリエポキシドとしては、(メチル)エピクロロヒドリ
ンとビスフェノールAとの反応生成物であるビスフェノ
ール型ジエポキシドが最も好ましいが、その他にエチレ
ングリコールジ(メチル)グリシジルエーテル、ポリブ
ロピレングリコールジ(メチル)グリシジルエーテル等
の脂肪族エーテル型ジエポキシド、ジ(メチル)グリシ
ジルフタレート、ジ(メチル)グリシジルトetraヒドロ
フタレート等のエステル型ジエポキシドも使用すること
ができる。

【0010】これらエポキシエステルの存在下で、モノ
エチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル及びアル
ケニルベンゼンから選ばれる少なくとも1種の単量体5
0~99.5%好ましくは65~95%、モノエチレン
性不飽和カルボン酸0.5~20%好ましくは5~15
%、モノエチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキ
ルエステル0~30%好ましくは0~20%を重合させ
る。その際上記樹脂とモノマー類との使用重合割合は、
通常90/10~20/80好ましくは70/30~3
0/70の範囲が一般的であるが、本発明組成物を用い
たインキ及び形成塗膜の性能面から、重合反応生成物の
固形分酸価が通常200以下、好ましくは20~100
になるように、使用樹脂の固形分酸価の度合、使用モノ
マー中のエチレン性不飽和カルボン酸の含有率を考慮し
て上記の使用割合を決めるのが好ましい。

【0011】モノエチレン性不飽和カルボン酸アルキル
エステルとしては、例えばメチル(メタ)アクリレー
ト、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)ア
クリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチ
ルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)ア
クリレート、ビニルアセテート、ジエチルマレエート等
があり、アルケニルベンゼンとしては、例えばスチレ
ン、ビニルトルエン等がある。エチレン性不飽和カルボ
ン酸の例には、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマ
ル酸、イタコン酸等があり、これらは本発明組成物の安
定性の向上のためのものである。またモノエチレン性不
飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステルの例には
2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒド
ロキシプロピル(メタ)アクリレート等がある。

【0012】重合反応は、所定の原料に重合触媒を介在
させ、60~140℃に加熱することにより達成され
る。重合触媒としては、例えばベンゾイルパーオキサイ
ド、t-ブチルパーベンゾキシアート、ジ-t-ブチル
パーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘ
キサノエート、クメンハイドロパーオキサイド、アゾビ
スイソブチロニトリル等が使用できる。重合反応中に用
いる有機溶剤には、芳香族、エステル、ケトン、グリコ
ールエーテル、グリコールエステル等の良溶媒を用いる
ことができる。ここで重合反応に用いた溶剤分は用途に
よっては不要となるので、減圧留去等の工程により取り
除くこともできる。かくして得られた樹脂にイソシアネ
ート化合物を水酸基に対し当量数で1/2~1/20、
反応温度75~95℃で反応させ、ウレタン化すること
により、更に構造的にも強靱で高粘度な樹脂を得ること
ができる。

【0013】かかるイソシアネート化合物としては、そ
れら自体が公知であるようなものは、いずれも使用し得
るが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示す
るに留めれば、トリレンジイソシアネート、水添トリレ
ンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジ
イソシアネート、水添ジフェニルメタン-4,4'-ジ
イソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネ
ート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、キシ
レンジイソシアネート、トリメチルキシレンジイソシア
ネート、水添キシレンジイソシアネート、1,5-ナフ
タレンジイソシアネート、1,3-ビス(α,α-ジメ
チルイソシアネートメチル)ベンゼン、

【0014】シクロヘキシル-1,4-ジイソシアネ
ート、オキサジアジントリオンジイソシアネート、イソホ
ロンジイソシアネートもしくはトリフェニルメタンジイ
ソシアネートの如き、脂肪族、芳香族または脂環式ジ
ないしはトリイソシアネートモノマー類等であり、これ
らは単独使用でも、2種類以上の併用でも良い。更にま
た、上記のイソシアネート化合物と水酸基含有の(メ
タ)アクリレートとの反応物から成る活性イソシアネ
ート基含有ウレタン(メタ)アクリレート、2-メタクリ
ロイルオキシエチルイソシアネート(カレンズMOI
昭和電工社製)等を上記のビニル重合体で変性した乾性
油変性エポキシエステル樹脂に、同様の条件で反応さ
せ、ウレタン化することによっても、強靱で高粘度であ
る樹脂を得ることができる。

【0015】かかる水酸基含有の(メタ)アクリレート
としては、公知慣用のものが使用でき、その例として
は、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-
ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロ
キシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチ
ル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メ
タ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メ
タ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メ

タ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、またはグリシジルメタクリレート (メタ) アクリル酸付加物、上記水酸基をもつ (メタ) アクリレート化合物とイプシロンカプロラクトンとの開環反応物等がある。

【0016】ここで上記の多官能 (メタ) アクリレート化合物 (B) として例を挙げれば、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコール (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオール (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、グリセリン等の多価アルコールの (メタ) アクリレート及びこれらにエチレンオキシド、プロピレンオキシドを開環付加してなるポリオールのアクリル酸エステル化合物等である。

【0017】本発明組成物は、上記したビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステルとイソシアネート化合物とを反応させて得られる分子中にウレタン結合を持つポリマー (A) と多官能 (メタ) アクリレート化合物 (B) とから成るものであって、(A) / (B) の割合は固形分重量比で通常 85 / 15 ~ 45 / 55 好ましくは 70 / 30 ~ 60 / 40 の範囲が適当である。得られた紫外線硬化型樹脂は、通常用いられる紫外線照射装置により紫外線を照射することによって硬化させることができるが、一般に光開始剤または光増感剤を用いることにより、硬化速度を速めることができる。

【0018】このような目的に用いられる光開始剤、光増感剤としては、一般に使用されている光開始剤、光増感剤はいずれも使用することができる。例えば、光開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイルベンゾエート、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール、 α -アシロキシムエステル、チオキサントン類、アンスラキノン類及びその誘導体、アシルホスフィンオキシド及びその誘導体等が挙げられる。また光増感剤としては、例えばアミン類、尿素類、イオウ化合物、ニトリル類、リン化合物、窒素化合物、塩素化合物等が挙げられる。

【0019】これら等から選ばれる1種または数種の光開始剤または光増感剤の使用量は使用する樹脂の用途によっても異なるが、一般に樹脂部100に対して、0.5 ~ 10部、好ましくは1 ~ 5部混合する。また例えば、インキ用樹脂としては、樹脂100部に対して、光

開始剤1 ~ 45部、好ましくは2 ~ 20部を使用することが好ましい。

【0020】

【実施例】次に本発明を更に具体的に説明するために以下に実施例を示す。例中「部」は重量部、「%」は重量%を表わす。

【0021】(参考合成例1) サフラワー油脂脂肪酸200部、エピクロン1050 (大日本インキ化学工業株式会社製のビスフェノール型ジエポキシド) 200部、フマル酸5部を不活性ガスの存在下、200℃で8時間加熱して固形分酸価20のエポキシエステルを得た。その100部にブチルセロソルブ70部を加えた混合物を100℃に保ち、これにベンゾイルパーオキシド2部、エチルメタクリレート20部、ビニルトルエン23部、メタクリル酸7部の混合物を徐々に滴下し、滴下終了後4時間同温度に保ってから冷却し、ビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステル樹脂を得た。

【0022】(参考合成例2) 亜麻仁油脂脂肪酸70部、エピクロン4050 (大日本インキ化学工業株式会社製のビスフェノール型ジエポキシド) 120部、無水マレイン酸12部を不活性ガスの存在下で180℃で10時間加熱して固形分酸価23のエポキシエステルを得た。その100部に酢酸ブチル70部を加えた混合物を80℃に保ちながら、そこへ $\alpha \cdot \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル1部、スチレン70部、メチルメタクリレート20部、メタクリル酸10部の混合物を徐々に滴下し、滴下終了後3時間同温度に保ってから冷却し、ビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステル樹脂を得た。

【0023】(実施例1) 参考合成例1で得られたビニル重合体で変性した乾性油変性エポキシエステル樹脂を130℃まで減圧昇温しながら不揮発分97%になるまで脱溶剤を行い、更に110℃まで降温してその100部にフォトマー4072 (サンノブコ株式会社製の3官能アクリレート) 50部を加えて攪拌混合した。更に90℃まで降温し、トリレンジイソシアネート0.8部を徐々に滴下して樹脂組成物(1)を得た。

【0024】(実施例2) 実施例1で得られた樹脂組成物(1) 70部、イルガキュア651 (日本チバガイギー株式会社製の光重合開始剤) 8部、ファーストゲンブルー5380 (大日本インキ化学工業株式会社製のフタロシアニン系有機顔料) 15部、TSF-451-10 (東芝シリコン株式会社製のオルガノポリシロキサン) 5部、ハイドロキノン0.1部及び炭酸カルシウム微粉末2部を3本ロールミルにて混練し、インキIを得た。

【0025】(実施例3) 参考合成例2で得られた樹脂を130℃まで減圧昇温しながら不揮発分99%になるまで脱溶剤を行い、更に100℃まで降温してその100部にアロニックスM-309 (東亜合成化学株式会社

製の3官能アクリレート) 30部を加えて攪拌混合した。更に80℃まで降温し、TPA-10(大日本インキ化学工業株式会社製のウレタン化合物) 3.0部を徐々に滴下して樹脂組成物(2)を得た。

【0026】(実施例4) 実施例3で得られた樹脂組成物(2) 65部、イルガキュア184(日本チバガイギー株式会社製の光重合開始剤) 8部、シムラブリリアントカーミン6B233(大日本インキ化学工業株式会社製のアゾレーキ・β-オキシナフトエ酸系有機顔料) 17部、ハイワックス320P(三井石油化学工業株式会社製のポリエチレンワックス) 8部、ハイドロキノ0.1部及びアルミナ微粉末2部を3本ロールミルにて混練し、インキIIを得た。

【0027】(比較例1) 分子量380のビスフェノールA型エポキシ樹脂200部にアクリル酸74部をメトキノ0.08部、トリフェニルホスフィン1.4部の存在下で100℃で10時間反応させ、固形分酸価1.5のエポキシアクリレート樹脂組成物(3)を得た。更に、インキIの樹脂組成物(1)をここで得られた樹脂組成物(3)に変えたこと以外は実施例2と同様にしてインキIIIを得た。

【0028】(比較例2) 分子量470のポリオールエーテルタイプのエポキシ樹脂200部にアクリル酸61部をメトキノ0.08部、BHTスワノックス1.4部、トリフェニルホスフィン1.1部の存在下で110℃で4時間反応させて得られた固形分酸価4のエポキシアクリレート樹脂を90℃まで降温し、その100部にアロニックスM-309を30部加えて樹脂組成物(4)を得た。更に、インキIIの樹脂組成物(2)をここで得られた樹脂組成物(4)に変えたこと以外は実施例4と同様にしてインキIVを得た。

【0029】(実施例5) 得られたインキの耐地汚れ性

の評価をインコメーター(株式会社東洋精機製作所製)を用いる下記の方法、即ち、装置温度を26℃、一定にして、インコメーター回転数を次第に上げていき、平版非画線部に地汚れのなくなった時の回転数をCRI値(Critical Rotation Index; 臨界回転指数)として評価する方法により行った。本試験方法によれば、低い回転数でも地汚れが発生しないことが望ましく、即ち、CRI値が小さいほど、汚れにくいインキであることを意味する。

10 【0030】①インコメーターの3本のロール表面を26℃に恒温する。

②トップロール上に水無し平版(ある画像パターンを有するもの)を両面テープ(長さ250mm、幅5mm)にて取り付ける。

③1.32mlのインキをバイブレーションロール上に乗せ、トップロールを金属ロールから外した状態で金属ロールを回転させてインキを均一に付ける。

④10r.p.mずつ回転数を上げていき、各回転数ごとにトップロールを金属ロールに5秒程度乗せて版面にインキを付ける。

⑤回転数の上昇に伴い版上非画線部にインキが付着しなくなる。

【0031】各々のインキについて測定を行った結果、比較例インキIII、インキIVでは、1000r.p.mにおいても地汚れが起こったが、実施例のインキI、インキIIについては、共にCRI値250r.p.mと良好な値を示し、耐地汚れ性に優れていることが明らかになった。

【0032】

30 【発明の効果】耐地汚れ性等のインキ性能が大幅に改良され、また塗料用としても使用可能な新規にて有用なる紫外線硬化型樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C09D 175/04

識別記号

PHR

庁内整理番号

8620-4J

F I

技術表示箇所